

säure neben Furfurol und Lävulinsäure auch Glykose unter den Spaltungsprodukten nachweisen konnte. Trotz zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete ist es bis heute noch nicht gelungen, eine vollkommene Trennungsmethode der Tannine von den aus den Gerbstoffen stammenden Zwischenprodukten (vermutlich glykosidischer Natur) aufzufinden. Vielleicht bringt der lebhafte Meinungsaustausch über einige strittige Fragen der Gerbstoffforschung, der zur Zeit in der pharmazeutischen Fachliteratur<sup>56)</sup> stattfindet, das für mehrere Zweige der angewandten Chemie so wichtige Problem seiner endgültigen Lösung näher.

## Über die Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin.

Von Dr. Chr. RUDOLPH.

(Eingeg. d. 10.1. 1906.)

Vor längerer Zeit, in den Jahren 1888 und 1889, habe ich einige Versuche angestellt, die die technische Verwertung der im Steinkohlenteer vorhandenen Kresole bezeichnen. Diese Arbeiten haben zu einem Verfahren geführt, mit dessen Hilfe das Orthokresol glatt in Salicylsäure übergeführt werden kann. Zurzeit, als ich meine Versuche begann, war bereits bekannt, daß die Kresole beim Erhitzen mit überschüssigem Ätzkali unter Wasserstoffentwicklung geringe Mengen von Oxybenzoësäuren liefern<sup>1)</sup>. Es war ferner bekannt, daß die oxydierende Wirkung schmelzender Alkalien auf organische Verbindungen durch die Anwesenheit von chlor- oder salpetersauren Salzen erheblich gefördert wird, wie es z. B. bei der technischen Darstellung von Alizarin aus anthrachinonsulfosaurem Natrium der Fall ist<sup>2)</sup>.

Gestützt auf diese Tatsachen, konnte man leicht auf die Idee kommen, durch Zugabe von Oxydationsmitteln zur Alkalischmelze der Kresole die Ausbeute an Oxybenzoësäuren zu erhöhen; und tatsächlich ergaben auch schon die ersten Versuche, die mit chlorsaurem Kalium als Oxydationsmittel angestellt wurden, sehr günstige Resultate.

Bei der Ausführung einer solchen Oxydationsschmelze wurde die berechnete Menge des feingepulverten Chlorats in kleinen Mengen und unter gutem Umrühren in die auf ca. 220° erhitzte Lösung von Orthokresol in hochkonzentrierter Kalilauge eingetragen; als guter Sauerstoffüberträger erwies sich hierbei das Kupfer.

Außer mit Chlorat wurden auch mit neutralem chromsauren Alkali als Oxydationsmittel gute Resultate erhalten, und zwar beispielsweise unter folgenden Bedingungen. Man erhitzt ein Gemenge

<sup>56)</sup> Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 15, 303. Virchow, Ber. d. pharm. Ges. 15, 348. Glücksmann, Pharm. Prax. 1905, 300.

<sup>1)</sup> Barth, Liebigs Ann. 154, 359—361.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabr. 1, 302.

von 1 T. Orthokresol mit 4—5 T. Ätzkali und 2,4 bis 2,5 T. Natriumchromat ( $Na_2CrO_4$ ) unter Zusatz von etwas Wasser so lange auf 210—240°, bis das Chromat reduziert ist, und fällt dann aus der in Wasser gelösten und filtrierten Schmelze die gebildete Salicylsäure mit Salzsäure.

Große Ähnlichkeit mit dem beschriebenen Verfahren hat das von P. Friedländer und Löw-Beer zum Patent angemeldete Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoësäuren aus den entsprechenden Kresolen (P. A. F. 20 269 aus Kl. 12g, ausgel. am 18. Dez. 1905). Die Anmelder nehmen die Oxydation der Kresole ebenfalls in Gegenwart überschüssiger Ätzalkalien vor und benutzen Metalloxyde bzw. Superoxyde als Oxydationsmittel.

Das von mir ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol gelangte nicht zur Ausführung im Großen, da eine erfolgreiche Konkurrenz mit dem alten Kolbeischen Verfahren zweifelhaft erschien.

Im Laufe der eben geschilderten Arbeiten wurde nun noch eine Beobachtung gemacht, die ich kurz erwähnen möchte, indem ich mir ausführlichere Angaben für eine spätere Abhandlung vorbehalte. Als nämlich versucht wurde, die Oxydation des Orthokresols zu Salicylsäure mit neutralem Chromat in konz., natronalkalischer Lösung unter Druck bei 170—190° auszuführen, wurde unter Reduktion des Chromats zu Chromoxyd eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit erhalten, die lebhaft an eine alkalische Rosolsäurelösung erinnerte und auch ähnliche Reaktionen zeigte. Infolgedessen vermutete ich folgenden Verlauf der beobachteten Farbstoffbildung. Zunächst war aus einem Teile des Orthokresols durch Oxydation Salicylsäurealdehyd gebildet worden; dieser Aldehyd hatte sich dann mit 2 Molekülen Orthokresol unter Wasseraustritt zu einem Trioxytriphenylmethan vereinigt, und schließlich war diese Leukoverbindung durch die oxydierende Wirkung des Chromats in den mit dem Aurin isomeren Farbstoff übergeführt<sup>3)</sup>

Wenn diese Auffassung richtig war, durfte man erwarten, daß bei der Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. Parakresol mit 2 Mol. Phenol Aurin entstehen würde; die angestellten Versuche entschieden in bejahendem Sinne. Nach einigen Vorversuchen wurde unter folgenden Bedingungen eine gute Ausbeute an Aurin erhalten. Ein Gemenge von 108 g Parakresol mit 188 g Phenol wird in 400 g 32% Natronlauge gelöst und mit einer Lö-

<sup>3)</sup> Von älteren Arbeiten über die Bildung von Aurin oder Rosolsäure, usw. durch Oxydation von Gemischen aus Phenol und Kresolen seien hier erwähnt: Caro, Z. f. Chemie 1866, 511 und 563. Zulowsky, Ber. Berichte 1877, 1201 (Oxydation von 2 Mol. Kresol und 1 Mol. Phenol in Schwefelsäure mit Arsenäsäure.)

Ich verweise ferner noch auf die Abhandlungen:

1. von Liebermann und Schawerz: Über die Kondensation von Salicylaldehyd mit Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ber. Berichte 1876, 800 und

2. von Reimer und Tieemann: Über die Bildung von Rosolsäure bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenolösung. Ber. Berichte 1876, 824 und 1268.

Diese Reaktion wurde von Guarechi zuerst beobachtet. Ber. Berichte 1872, 1055.

sung von 300 g kristallisiertem Natriumbichromat in 250 g 32% Natronlauge im Druckkessel einige Stunden auf 180° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse wird das gebildete Aurin am besten unter Benutzung seiner Löslichkeit in Natronbisulfit gewonnen. Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß die geschilderte Aurinsynthese in vielen Beziehungen die größte Ähnlichkeit hat mit derjenigen, der lange bekannten Fuchsinschmelzen, die aus einem Gemenge von 1 Mol. Paratoluidin mit 2 Mol. Anilin bei Gegenwart von Nitrobenzol oder einem anderen Oxydationsmittel hergestellt werden kann.

Offenbach a. M., 5. Januar 1906.

## Zur Analyse der Seifen.

Von Dr. W. FAHRION-Höchst a. M.

(Eingeg. d. 17.1. 1905.)

Bei einer gewissen Veranlassung suchte ich nach einer Methode zur raschen Bestimmung des Wassers in Seifen. Manche erhitzen die Seife einfach im Trockenschrank, ev. nach Zusatz von Sand, Alkohol usw., andere verwerfen dieses Verfahren<sup>1)</sup>. Nach meinen Erfahrungen lassen sich zwar die vollkommen neutralen Salze der Fettsäuren bei etwa 105° ohne jede Veränderung und in scharfer Weise zum konstanten Gewicht bringen, nicht aber die stark sauren oder stark alkalischen. Ob im letzteren Falle durch Abschluß der Luftkohlensäure<sup>2)</sup> alle Fehlerquellen beseitigt werden, erscheint mir noch nicht ganz sicher. Das Wasser direkt wegzukochen, wie bei den Fetten<sup>3)</sup> geht auch nicht, besonders die letzten Anteile werden von der Seife hartnäckig zurück gehalten.

Si man<sup>4)</sup> schlug vor, 5—10 g Seife in einer tarierten Porzellanschale mit 100 g eines zuvor auf 105° erwärmten fetten Öls zu übergießen und unter Umrühren mit einem kleinen, mitgewogenen Thermometer so lange auf dem Drahtnetz auf 105° zu erwärmen, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Diese Methode gibt gute Resultate, indessen habe ich gefunden, daß man das fette Öl zweckmäßig durch Olein (käufliche Ölsäure, Nebenprodukt der Kerzenfabrikation) ersetzt. Letzteres ist ein viel besseres Lösungsmittel für die Seife, der es ohne Zweifel einen Teil des Alkalins entzieht. Bei einiger Übung ist auch das Thermometer entbehrlich, und man kann einfach folgendermaßen verfahren:

In einem offenen Platiniegel werden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) abgewogen, mit mindestens der dreifachen Menge Olein übergossen und wieder gewogen. Das Olein muß natürlich frei von flüchtigen Bestandteilen sein, zur Sicherheit erhitzt man ein größeres Quantum unter Umrühren einige Zeit auf 120° und bewahrt es in einer gut verschlossenen Flasche auf. Der Tiegel wird mit einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig erwärmt, bis das Wasser vollständig entwichen ist,

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Shukoff und Nogin, Chem. Revue 1899, 205.

<sup>2)</sup> Vgl. Braun, diese Z. 1905, 573.

<sup>3)</sup> Vgl. Fahrion, diese Z. 1891, 174.

<sup>4)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 320.

und die wasserfreie Seife sich im Olein klar gelöst hat. Diesen Moment richtig zu fassen, erfordert allerdings einige Aufmerksamkeit. Man darf nicht zu lange, bzw. zu hoch erhitzten, sonst fallen auch die Resultate etwas zu hoch aus. Dieser Fehler macht sich durch einen unangenehmen, brenzlichen Geruch bemerkbar. Andererseits darf man aber auch nicht zu ängstlich sein und zu früh mit dem Erhitzen aufhören, weil sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Dieser Fehler dokumentiert sich dadurch, daß das Olein nicht klar ist. Allerdings kann eine Trübung unter Umständen auch durch anorganische Füllmittel veranlaßt sein, sie ist aber alsdann von der durch Wasser bedingten leicht zu unterscheiden.

Naturgemäß darf man von einer derartigen, für die Technik bestimmten Methode nicht verlangen, daß die Resultate auf Hundertprozente übereinstimmen. Immerhin glaube ich behaupten zu dürfen, daß bei richtigem Arbeiten die Fehlergrenzen innerhalb 0,5% liegen, was für die Zwecke der Praxis genügt. Voraussetzung ist natürlich auch eine richtige Probenahme. Bekanntlich ist diese bei den Seifen einigermaßen schwierig, weil die äußeren Schichten durchweg wasserärmer sind als die inneren. Man nimmt daher Proben von verschiedenen Stellen des Inneren, mischt sie nach ev. Zerkleinerung gut durcheinander und bewahrt die so erhaltenen Durchschnittsprobe gut verschlossen auf.

Daß die obige Wasserbestimmungsmethode, trotzdem sie höchstens  $\frac{1}{4}$  Stunde Zeit erfordert, richtige Resultate liefert, ließ sich am besten dadurch beweisen, daß der Wassergehalt zusammen mit den übrigen Bestandteilen annähernd 100% liefert. Es wurde daher von einigen Seifen eine vollständige Analyse ausgeführt und hierbei in folgender Weise verfahren.

a) Zur Bestimmung des Gesamtfetts wurden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) in ungefähr 50 ccm heißen Wassers gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit 10 ccm Normalsalzsäure zersetzt. Diese Zersetzung ist auch in der Kälte eine vollständige, andernfalls müßte man natürlich Normalschwefelsäure verwenden. Hierauf schüttelt man zweimal mit 25 bzw. 15 ccm Petroläther aus. Wenn man nach dem ersten Ausschütteln über Nacht stehen läßt, so bringt das zweite nur eine geringe Vermehrung der Ausbeute, und man begeht keinen allzu großen Fehler, wenn man es unterläßt Arbeitet man aber anstatt mit Petroläther mit Äther, so ist eine zweite Ausschüttelung unbedingt erforderlich. Die überschüssige Salzsäure bleibt vollständig in der wässrigen Lösung. Die vereinigten Auszüge wurden in einer tarierten, außen nicht glasierten Porzellanschale (Fassungsvermögen etwa 80 ccm) auf dem Wasserbad vorsichtig verdunstet, der Rückstand zur Beseitigung von Spuren Wasser mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und alsdann auf stark kochendem Wasserbad zum konstanten Gewicht gebracht, das in der Regel nach 2 Stunden erreicht ist.

b) Zur Bestimmung des Gesamtkalzials wurde die bei a) erhaltene wässrige Lösung, nachdem der Scheidetrichter noch mit warmem Wasser nachgespült worden war, mit Phenolphthalein versetzt und mit Normalnatron- oder -kalilauge